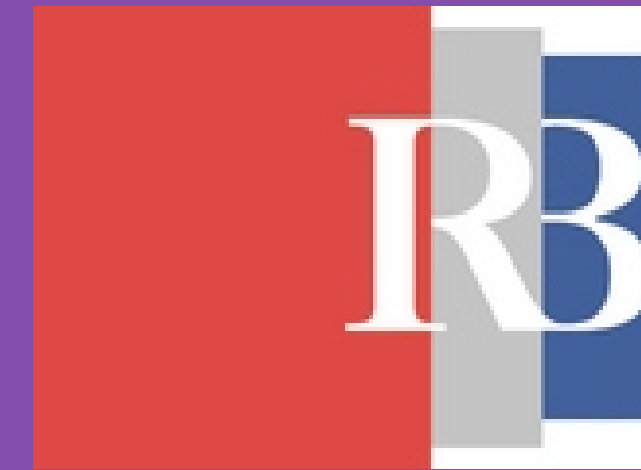


MOLEKULSKA ARHITEKTURA

NEADIJBATSKA DINAMIKA MALIH MOLEKULA

M. Mališ, J. Novak, N. Došlić
Zavod za fizičku kemiju, Grupa za teorijsku kemiju



UVOD

Kako bi se detaljno razumijeli neradijacijski načini relaksacije molekula iz viših elektronskih u osnovno elektronsko stanje te time i sva popratna kemija tih procesa potrebno je riješiti vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu cijelog sustava. Neadijabatska molekulska dinamika predstavlja efikasnu metodu za opis procesa relaksacije u kojoj se vremenski ovisna Schrödingerova jednadžba rješava samo za elektronski dio sustava dok su atomske jezgre opisane klasičnim trajektorijama gibanja čije statističko usrednjene aproksimira točno rješenje nuklearnog dijela vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe cijelog sustava. Naš vlastiti programski paket za simulaciju neadijabatskih procesa temelji se na Tullyjevoj metodi preskoka¹ između različitih elektronskih stanja koji pomoću stohastičkog algoritma najmanjeg broja skokova osigurava odgovarajuću statističku distribuciju populacije svih elektronskih stanja duž cijele trajektorije. Za opis sustava u otapalu implementirana je ONIOM shema s elektrostatskom ugradnjom pri čemu se otapalo tretira na molekulsko mehaničkom nivou tj. koristeći polje sila.

METODOLOGIJA

Za propagaciju trajektorije atomskih jezgri i evoluciju elektronske valne funkcije molekule potrebno je riješiti sustav jednadžbi

$$\frac{d^2 \mathbf{R}(t)}{dt^2} = -\nabla V_{el}^j(\mathbf{R}(t)) \quad (1)$$

$$i\hbar \frac{dC_j(t)}{dt} = V_{el}^j(\mathbf{R}(t))C_j(t) - i\hbar \sum_{k \neq j} D_{jk}(\mathbf{R}(t))C_k(t) \quad (2)$$

Ukupna elektronska valna funkcija je linearna kombinacija valnih funkcija osnovnog i viših elektronskih stanja dobivenih vremenski ovisnom teorijom funkcionala gustoće (LR-TDDFT) za trenutnu konfiguraciju atomskih jezgri

$$\Psi(t) = \sum_j C_j(t) \psi_j(\mathbf{R}(t))$$

$$\hat{H}_{el}^{QM}(\mathbf{R}(t)) \psi_j(\mathbf{R}(t)) = V_{el}^j(\mathbf{R}(t)) \psi_j(\mathbf{R}(t))$$

Koeficijenti sprega između pojedinih elektronskih stanja numerički se računaju iz vremenske promjene preklapanja valnih funkcija pojedinih elektronskih stanja između dvije točke trajektorije

$$D_{jk}(\mathbf{R}(t + \Delta t / 2)) \approx \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \langle \psi_j(\mathbf{R}(t)) | \psi_k(\mathbf{R}(t + \Delta t)) \rangle - \langle \psi_j(\mathbf{R}(t + \Delta t)) | \psi_k(\mathbf{R}(t)) \rangle \right\} \quad (3)$$

Jednadžba (2) rješava se prediktorsko-korekcijskom numeričkom metodom u N kraćih vremenskom koraka svaki trajanja $\Delta \tau$ ($= \Delta t / N$) i pri tome se u svakom koraku računa vjerojatnost prijelaza u drugo elektronsko stanje²

$$P_{j \rightarrow k} = -2\Delta \tau \frac{\text{Re}(C_k^*(t)C_j(t)D_{kj}(\mathbf{R}(t)))}{C_j^*(t)C_j(t)} \quad (4)$$

koja se potom uspoređuje sa slučajnim realnim brojem ξ iz intervala [0,1]. Ukoliko su zadovoljeni odnosi u bilo kojem integracijskom koraku

$$\sum_{k=1} P_{j \rightarrow k} < \xi \leq \sum_k P_{j \rightarrow k}$$

$$V_{el}^j + \frac{1}{2} \sum_N m_N \vec{v}_N(t) \cdot \vec{v}_N(t) \geq V_{el}^k$$

doći će do promijene elektronskog stanja. Za odabrano stanje u posljednjem integracijskom koraku unutar intervalu Δt računa se pripadajući elektronski gradijent koji ulazi u Velocity Verlet algoritam za rješavanje jednadžbi gibanja atomskih jezgri (1)

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t - \frac{1}{2} \nabla V_{el}^j(\mathbf{R}(t)) \Delta t^2 \quad (5)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) - \frac{1}{2} \left[\nabla V_{el}^j(\mathbf{R}(t + \Delta t)) + \nabla V_{el}^j(\mathbf{R}(t)) \right] \Delta t$$

Ako je uključeno otapalo ONIOM metodom elektronski Hamiltonian proučavane molekule uključuje interakciju s ostatkom sustava

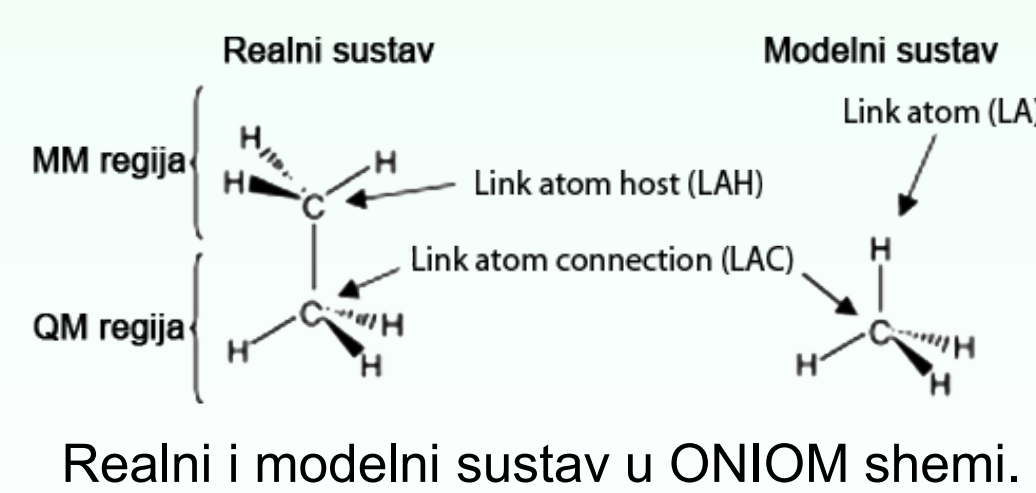
$$\hat{H}_v^{\text{model}, QM} = \hat{H}_{el}^{QM} - \sum_N \sum_i \frac{q_N s_N}{r_{Ni}} + \sum_J \sum_N \frac{q_N s_N Z_J}{r_{JN}}$$

pri čemu su J , N i i redom atomi u MM i QM dijelu, te elektroni. Ukupna potencijalna energija cijelog sustava s elektrostatskom ugradnjom je

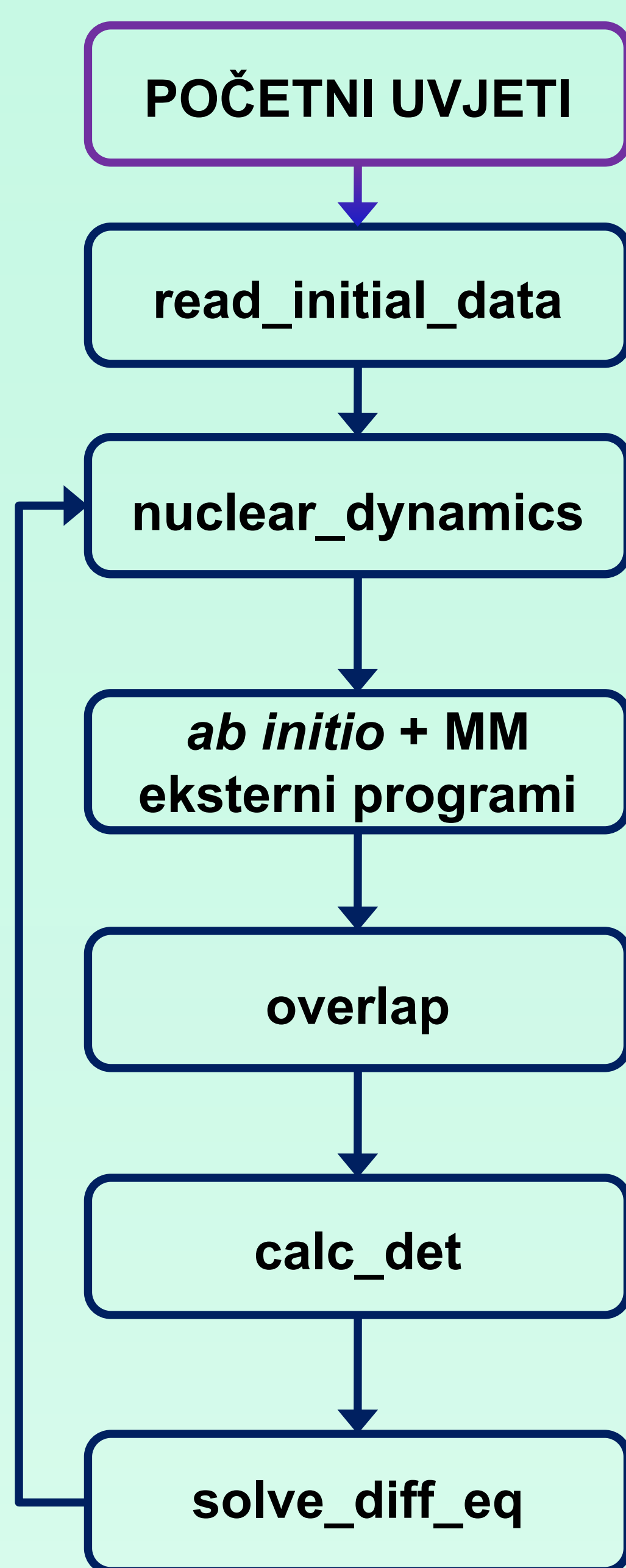
$$E^{\text{ONIOM}-EE} = E^{\text{real}, MM} + E_v^{\text{model}, QM} - E_v^{\text{model}, MM}$$

$$E_v^{\text{model}, MM} = E^{\text{model}, MM} + \sum_J \sum_N \frac{q_J s_N q_N}{r_{JN}}$$

gdje su MM energije sume doprinosa veznih interakcija (energije kemijskih veza, kuteva i diedralnih kuteva) i neveznih interakcija (Van der Waalsove i Coulombove interakcije).



STRUKTURA PROGRAMA



Početni skup koordinata $\mathbf{R}(t=0)$ i brzina $\mathbf{v}(t=0)$ svih atoma u sustavu konstruiranih slučajnim odabirom iz prethodne trajektorije za dinamiku sustava u osnovnom elektronskom stanju ili iz Wignerove distribucije normalnih načina vibriranja molekule. Ukoliko se koristi ONIOM shema potrebno je sustav relaksirati na MM razini pa zatim na QM/MM razini prije produkcijske faze.

Propagacija trajektorije atomskih jezgri Velocity Verlet algoritmom (5) pomoću učitanih gradijenata. Ukoliko je došlo do prijelaza između elektronskih stanja potrebno je skalirati i brzine atoma u svrhu očuvanja ukupne energije sustava.

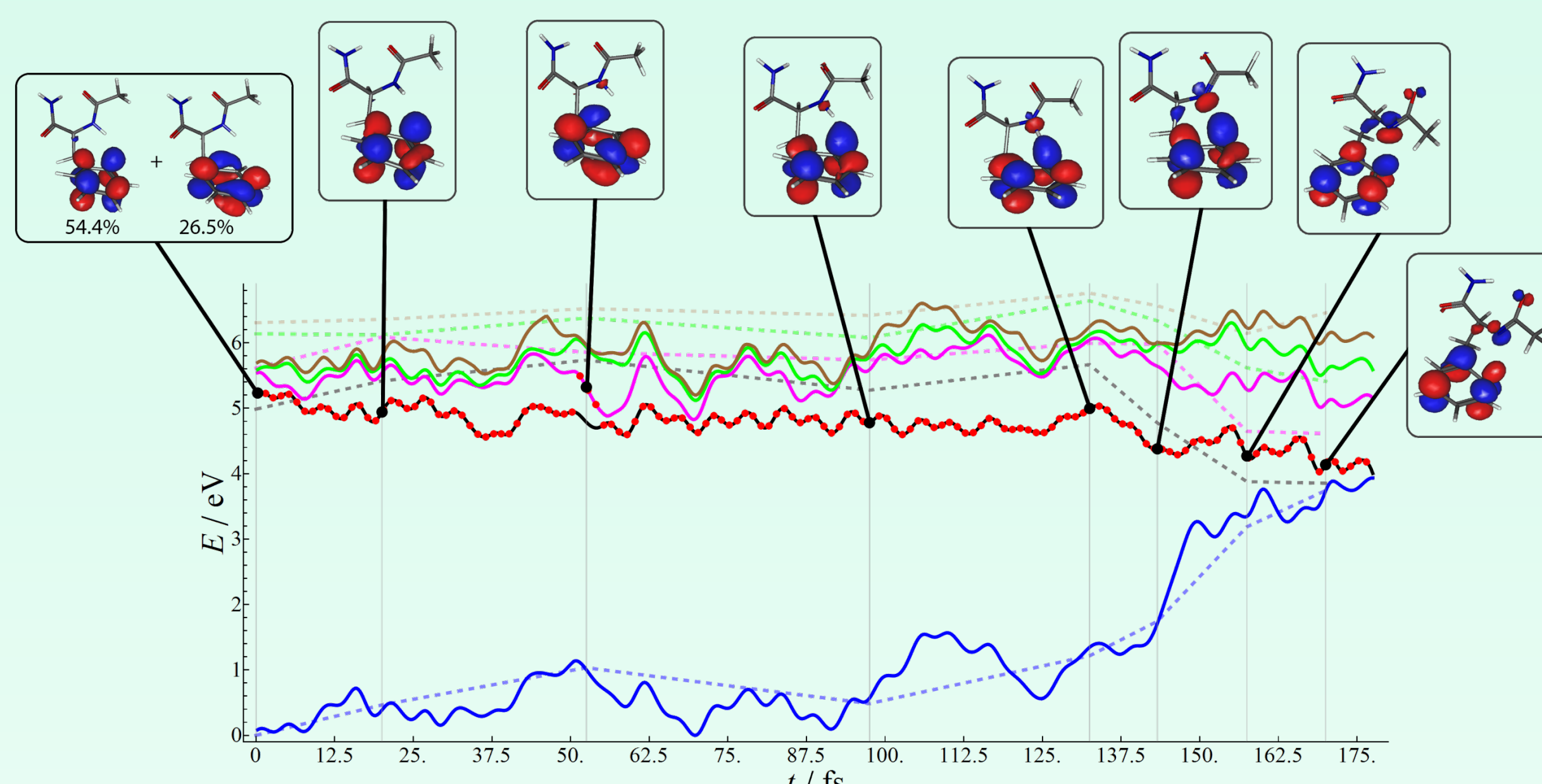
Pozivanje eksternog *ab initio* programa za izračun elektronskih stanja, koeficijenata valnih funkcija i gradijenta trenutnog elektronskog stanja. Ukoliko se koristi ONIOM shema poziva se i eksterni program za izračun gradijenata sustava na MM razini.

Računanje integrala prekrivanja među Kohn-Shamovih molekulskih orbitala struktura $\mathbf{R}(t)$ i $\mathbf{R}(t + \Delta t)$ iz integrala prekrivanja odgovarajućih atomskih orbitala. Koeficijenti molekulskih orbitala učitani su iz *ab initio* programa.

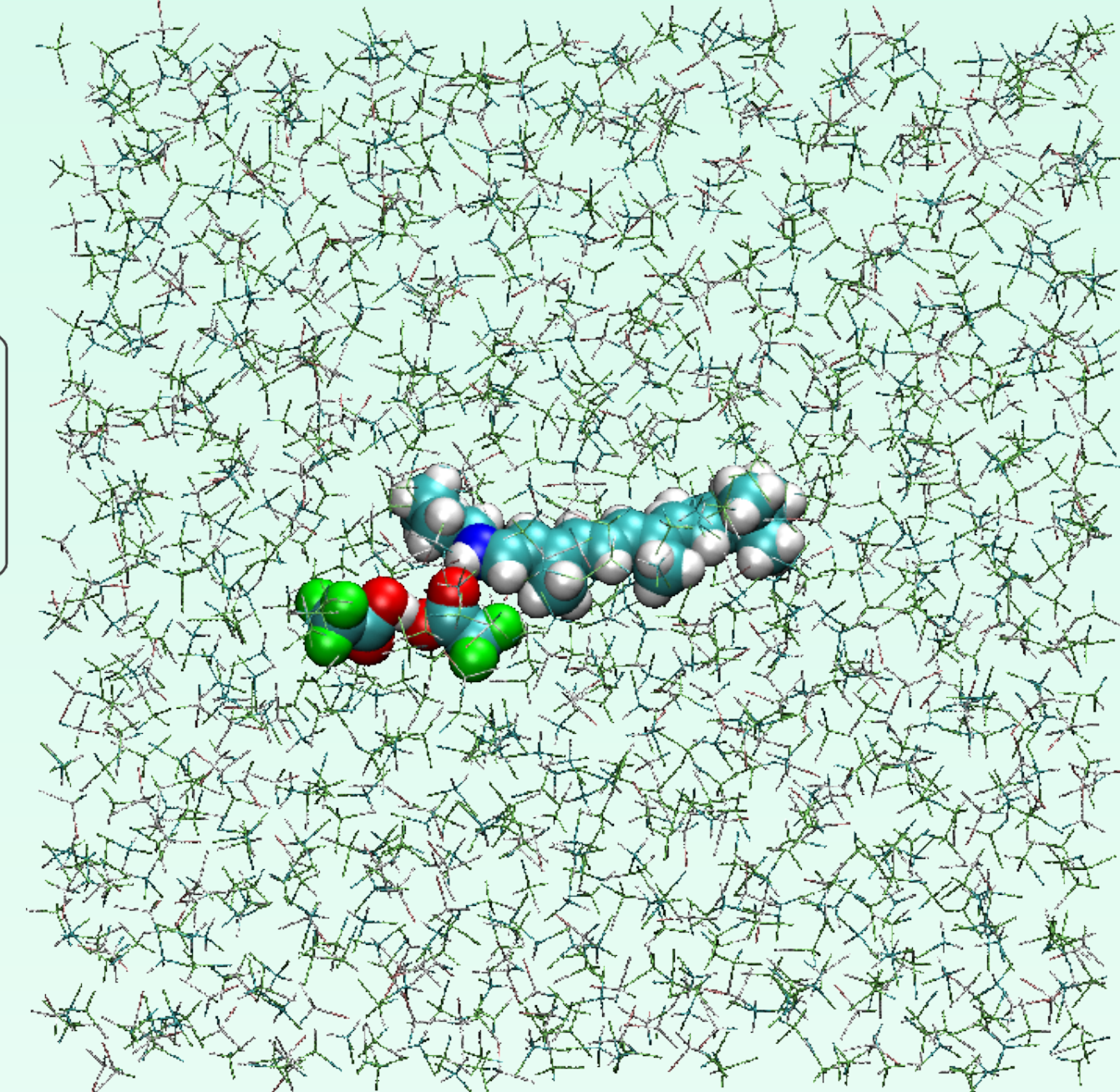
Računanje elemenata matrice sprega među pojedinim elektronskim stanjima formulom (3) iz prethodno određenih elemenata prekrivanja molekulskih orbitala i koeficijenata jednopobuđenih Slaterovih determinanti učitanih iz *ab initio* programa.

Rješavanje vremenski ovisne elektronske Schrödingerove jednadžbe (2) i računanje vjerojatnosti prijelaza (4) u drugo elektronsko stanje. Ukoliko dođe do promjene stanja u posljednjem integracijskom koraku potrebno je ponovo izračunati gradijent novog elektronskog stanja.

PRIMJERI



Primjer dobivene simulacije relaksacije molekule *N*-acetilfenilalanilamida (NAPA) iz prvog pobuđenog stanja (S1) u osnovno stanje preko koničnog presjecišta s prethodnim prijenosom vodikovog atoma s NH skupine na *ortho* položaj benzenskog prstena. Trajanje trajektorije je oko 175 fs, a u vremenskom intervalu 50 do 60 fs sustav je bio u drugom pobuđenom elektronskom stanju. Trajektorija je konstruirana na PBE0/cc-pVDZ razini teorije (pune linije) dok isprekidane linije predstavljaju referentne vrijednosti izračunate na RI-CC2/cc-pVDZ razini teorije.



Derivat molekule retinala s dvije molekule trifluoroctene kiseline (QM sustav) u kutiji s molekulama diklormatana kao primjer ONIOM sustava.

PLANOVI ISTRAŽIVANJA I RAZVOJA PROGRAMA

- Objasniti neradijacijsku relaksaciju malih peptidnih sustava (NAPA i sl.) u plinskoj fazi te istražiti ovisnost brzine relaksacije o njihovoj sekundarnoj strukturi.
- Utjecaj otapala na (ne)radijacijsku relaksaciju molekule retinala i njenih derivata u otopini.
- Uvesti opis interakcije sustava s laserskim električnim poljem radi simulacije laserske kontrole dinamike u osnovnom kao i u pobuđenom stanju.
- Uvesti nehomogeno električno polje u sustav radi točnog opisa dinamike pobuđenih molekula u blizini nabijenih objekata nanometarskih dimenzija.

LITERATURA

- J. Tully *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1061
- R.Mitrić, U. Werner, V. Bonačić-Koutecký *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 164118